

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-134979

(43) 公開日 平成7年(1995)5月23日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 2/16

識別記号

庁内整理番号

F I

P

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全4頁)

(21) 出願番号 特願平5-282404

(22) 出願日 平成5年(1993)11月11日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 五味川 香

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 山下 勝己

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 小西 始

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

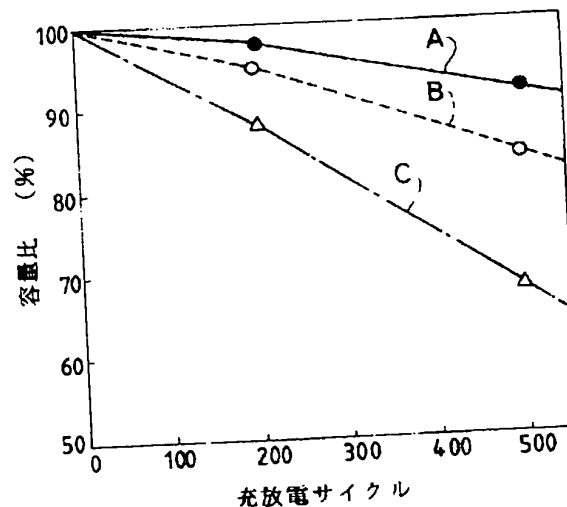
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【要約】

【目的】 ポリオレフィン製セパレータの保液性を向上させ、高容量で優れたガス吸収特性を有する長寿命の電池を提供することを目的とする。

【構成】 密閉形アルカリ蓄電池において発煙硫酸あるいは濃硫酸など硫酸基を持つ酸での処理とコロナ放電処理を併用したポリオレフィン製多孔体をセパレータとして用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオレフィン製多孔体に硫酸根を持つ酸での処理とコロナ放電加工を施したセパレータを用いることを特徴とする電池。

【請求項 2】 硫酸根を持つ酸が発煙硫酸、濃硫酸、無水硫酸のいずれかであることを特徴とする請求項 1 記載の電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は特に親水性を向上したセパレータを利用した電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 各種の電源として広く使われているアルカリ蓄電池は高信頼性が期待でき、小形軽量化も可能な理由で、小形電池は各種ポータブル機器用に、大形電池は産業用として使われてきた。

【0003】 このアルカリ蓄電池において、正極としては一部空気極や酸化銀極なども取り上げられているが、ほとんどの場合ニッケル極である。ポケット式から焼結式に代わって特性が向上し、さらに密閉化が可能になるとともに用途も広がった。

【0004】 一方負極としてはカドミウムの他に亜鉛、鉄、水素などが対象となっている。現在のところカドミウム極が主体であるが、一層の高エネルギー密度を達成するために金属水素化合物、つまり水素吸蔵合金極を使ったニッケル-水素蓄電池が注目され製法などに多くの提案がなされている。

【0005】 一般に密閉形アルカリ蓄電池においては、高容量、急速充電、長寿命などが要望され、電極の活物質充填性、利用率、負極でのガス吸収特性などの向上が図られている。

【0006】 他の電池系同様、正極にニッケル極と負極にカドミウム極や水素吸蔵合金極を用いた密閉形アルカリ蓄電池においても高エネルギー密度、長寿命、急速充電などが要望されている。

【0007】 高エネルギー密度、長寿命、急速充電について、電解液量は重要であり、容量、寿命の点では電解液は多い方がよい。しかし充電時における負極でのガス吸収の観点からセパレータはガスを通すことが必要であり、電解液はセパレータに含浸して用いられているのでその液量には限度がある。密閉形において寿命を支配する一要因として、セパレータにおける電解液不足がある。つまり充放電サイクルの初期は問題がないが、充放電の繰り返しにより電極が膨張したり、あるいは膨張と収縮を繰り返すことにより電極中へ電解液が吸収されてセパレータ中の電解液量が不足し、内部抵抗が増して放電時の電圧低下をもたらす。この場合、セパレータでの電解液の枯渇化はニッケル極に負うところが大きく、ニッケル極の容量も減少する。したがって電解液量を増せばよいのであるが、密閉形では過充電領域で正極から発

生する酸素を負極で水にもどすためにはガス状態で負極面に到達する必要があるので負極面を電解液が覆ってしまふことは密閉化を不可能にすることを意味する。

【0008】 いずれにせよ、これらの特性にセパレータが重要な役目を果たしていることは勿論であるが、さらに長期にわたって電解液の保液性がよいことが要望され、さらに密閉形ではガスの透過が必要である。以前はポリアミドの繊維布や不織布が主に採用されてきたが、耐アルカリ性や耐酸化性の点で問題があるところからポリオレフィン製の繊維布や不織布が一部用いられている。ところがポリオレフィン製の繊維布や不織布は電解液の保液性の点でポリアミド製に劣り、その製法上含まれている界面活性剤は耐電解液性や耐酸化性に劣るために、長期にわたって保液性を維持できない。そこで、ポリオレフィン多孔体を特開平 1-132044 号公報に記載のように、発煙硫酸や硫酸で処理するいわゆるスルホン化処理や、また特開昭 54-135323 号公報に記載のようにコロナ放電加工により、親水性の向上が図られている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、近年密閉形アルカリ蓄電池の高容量化への要望に答えるため、セパレータはより薄いものを使用せざるを得ず、親水性をさらに向上させなければならないが、上記のいずれの方法によっても達成することは出来なかった。すなわち、スルホン化処理を強化すると、セパレータの強度が低下し、電池組立工程においてセパレータに掛かる引張に耐えられなくなる。また、コロナ放電加工による親水化処理の効果はもともとわずかであった。本発明は、このような課題を解決し、親水性の高いポリオレフィン製多孔体からなるセパレータを用いることにより、高エネルギー密度、長寿命で急速充電可能な密閉形アルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明は前記目的を達成するべく、硫酸根を持つ酸で処理したポリオレフィン製多孔体にコロナ放電加工を施すか、あるいは逆にポリオレフィン製多孔体にコロナ放電加工を施した後に硫酸根を持つ酸で処理して得たセパレータを用いて密閉形アルカリ蓄電池を作製するようにした。この場合、硫酸根を持つ酸としては、発煙硫酸、濃硫酸、無水硫酸のいずれかがよい。またポリオレフィン製多孔体としてはポリプロピレン製不織布が最適である。

【0011】

【作用】 上記で述べたように、優れた特性を有する密閉形アルカリ蓄電池を得るためには、親水性の高いポリオレフィン製多孔体からなる薄型セパレータの使用が不可欠である。

【0012】 硫酸根を持つ酸での処理及びコロナ放電加

工は、ポリオレフィン樹脂の水素基やメチル基をそれぞれ、親水性のスルホン基、カルボニル基などに置換するので、界面活性剤とは違って恒久的な親水性を確保できる。また空気中でおこなわれるコロナ放電加工は、置換反応がセパレータの表層部に集中し、強度低下が小さい。硫酸根を持つ酸での処理とコロナ放電加工とを併用する事により上記置換反応が促進され、強度をそこなう事なく相乗的な親水性の向上作用が得られる。

【0013】

【実施例】

(実施例1) 市販の厚さ0.15mm、多孔度約60%のポリプロピレン不織布を5%発煙硫酸を含む濃硫酸に室温で7分間浸漬する。次にアルカリ液に浸漬し、水洗して硫酸を除去した後乾燥する。この処理で不織布は白色から薄い褐色に変わる。これに市販のコロナ放電装置の放電用電極により不織布全面に放電処理を施す。

【0014】次にこのセパレータを用いて密閉形ニッケル水素電池を構成する。まず負極の水素吸蔵合金極としてLaNi₅系合金の一つであるMmNi_{3.7}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.6}を粉砕して300メッシュ通過させた後、5重量%のフッ素樹脂ディスパーション溶液をこの樹脂が水素吸蔵合金粉末に対して1.5重量%になるように加えてペーストをつくる。ついでこのペーストを厚さ0.17mm、孔径1.8mm、開口度53%の鉄製でニッケルメッキを施したパンチングメタル板に塗着し、0.6mmのスリットを通して平滑化した。この電極を幅33mm、長さ210mmに裁断し、リード板をスポット溶接により取り付けた。電極はまず100tの加圧機で加圧した後、さらにローラプレス機を通して厚さ0.52mmに調整した。その後電極面に市販の4

フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体粉末を0.5~0.6mg/cm²塗着した。

【0015】またニッケル極としては公知の発泡式ニッケル極を用い、電解液として比重1.30の苛性カリ水溶液を用いて公称容量2500mAhのSubC型密閉形ニッケル水素蓄電池を構成した。この電池をAとする。

【0016】(比較例1)次に、比較のために発煙硫酸処理のみのセパレータを用いた電池Bと、コロナ放電処理のみのセパレータを用いた電池Cを、セパレータ以外は前記実施例1と同様にして構成した。

【0017】次に、電池A、B、Cにつき、その特性を試験した。まず初期の放電電圧と容量を比較した。電池

は10セルずつ用い1Cで容量の120%定電流充電した後1Cで0.9Vまでの定電流放電を行ったところ、平均電圧は電池Aは1.18V、電池Bは1.17V、電池Cはやや劣って1.14V、放電容量は電池Aが2280~2300mAh、電池Bが2270~2280mAh、電池Cは2220~2240mAhであった。

【0018】次に各電池をそれぞれ10セルずつ用い、寿命特性を比較した。結果を図1に示す。20℃で1Cで容量の110%定電流充電した後1Cで0.9Vまで放電する条件で充放電を繰り返した。10サイクル時の容量をそれぞれ100とした場合、200サイクルで電池Aは平均98%であったのに対して電池Bは平均95%、電池Cは88%であった。さらに500サイクルで電池Aが92%であったのに対して電池Bでは86%、電池Cでは68%であった。このように電池Aは寿命の点で優れていた。

【0019】最後に急速充電性能を調べた。結果を図2(a)、(b)に示す。周囲温度20℃にて、0.7C充電を行ったところ容量の150%充電時での電池内圧力が電池Aは1.3kg/cm²、電池Bは2.0kg/cm²、電池Cは3.7kg/cm²であった。また、1.0C充電では電池Aは3.1kg/cm²、電池Bは5.0kg/cm²、電池Cは7.5kg/cm²であった。このように電池Aはガス吸収の点でも優れていた。

【0020】なお上記のセパレータは、密閉形ニッケル-カドミウム電池に対しても同様に有効であった。またアルカリマンガン電池、酸化銀電池、空気電池の高容量化や放電電圧の向上にも有効であった。

【0021】

【発明の効果】以上のように、本発明によればポリオレフィン製多孔体に発煙硫酸あるいは濃硫酸など硫酸基を持つ酸での処理とコロナ放電処理を併用して得られたセパレータを用いることにより、高容量で優れたガス吸収特性を有する長寿命の電池が得られる。

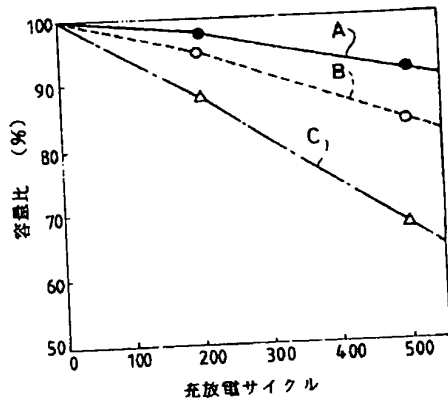
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例及び従来例の密閉形ニッケル水素蓄電池のサイクル寿命特性を比較した図

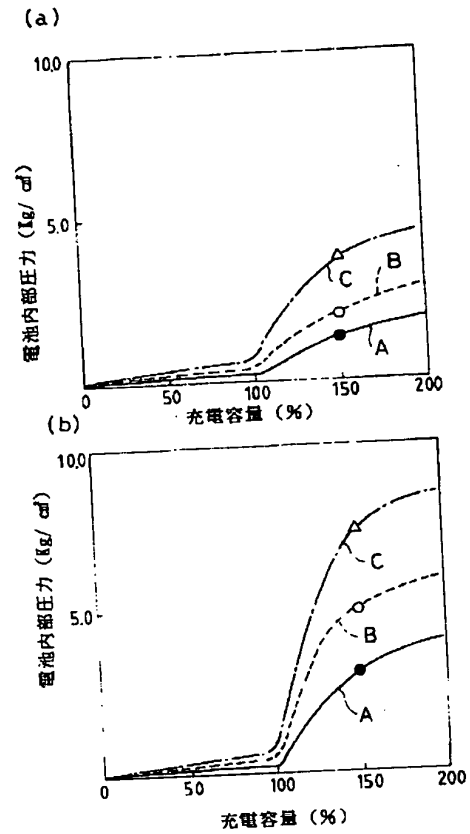
【図2】本発明の実施例及び従来例の密閉形ニッケル水素蓄電池の急速充電時の電池内圧特性を比較した図
(a)は0.7C充電時の電池内圧特性を示した図
(b)は1.0C充電時の電池内圧特性を示した図

(4)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 海谷 英男
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-134979

(43)Date of publication of application : 23.05.1995

(51)Int.Cl. H01M 2/16

(21)Application number : 05-282404

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.11.1993

(72)Inventor : GOMIKAWA KO
YAMASHITA KATSUMI
KONISHI HAJIME
KAIYA HIDEO

(54) BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve a liquid retention of a polyolefine separator so as to provide a long-life battery having a high capacity and an excellent gas absorbing property.

CONSTITUTION: In a sealed type alkaline storage battery, a polyolefine porous body, in which both of an acid treatment by acids having a sulfuric group such as fuming sulfuric acid and concentrated sulfuric acid and a corona discharge treatment, are carried out, is used for a separator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.08.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3006371

[Date of registration] 26.11.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The cell characterized by using the separator which performed processing with the acid which has a sulfuric-acid root in the porous body made from polyolefine, and corona discharge processing.

[Claim 2] The separator for cells according to claim 1 characterized by an acid with a sulfuric-acid root being an oleum, concentrated sulfuric acid, or a sulfuric anhydride.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Especially this invention relates to the cell using the separator which improved the hydrophilic property.

[0002]

[Description of the Prior Art] The alkaline battery currently widely used as various kinds of power sources could expect high-reliability, and the large-sized cell has been used for various portable devices for the small cell as industrial use by which reason in which the formation of small lightweight is also possible.

[0003] In this alkaline battery, although the air pole, the silver-oxide pole, etc. are taken up in part as a positive electrode, in almost all cases, it is a nickel pole. Instead of the sintering type, the property improved from the pocket type, and while sealing-ization was attained further, the application also spread.

[0004] On the other hand as a negative electrode, zinc, iron, hydrogen, etc. have been applicable other than cadmium. Although a cadmium pole is now a subject, in order to attain much more high energy consistency, metal hydride, i.e., the nickel-hydrogen battery using a hydrogen storing metal alloy pole, attracts attention, and many proposals are made by the process etc.

[0005] Generally, in the sealing form alkaline battery, high capacity, boosting charge, a longevity life, etc. are demanded, and improvement in the active material restoration nature of an electrode, a utilization factor, the gas absorption property in a negative electrode, etc. is achieved.

[0006] Also in the sealing form alkaline battery which used the cadmium pole and the hydrogen storing metal alloy pole for the positive electrode at the nickel pole and the negative electrode, a high energy consistency, long lasting, boosting charge, etc. are demanded like other fuel cell subsystems.

[0007] The amount of electrolytic solutions is important about a high energy consistency, long lasting, and boosting charge, and more ones of the electrolytic solution are good in respect of capacity and a life. However, it is required for a separator to let gas pass from a viewpoint of the gas absorption in the negative electrode at the time of charge, and since the electrolytic solution is sunk in and used for the separator, there is a limit in the volume. As one factor which governs a life in a sealing form, there is lack of the electrolytic solution in a separator. That is, although it is satisfactory, by an electrode's expanding by the repeat of charge and discharge, or repeating expansion and contraction, the electrolytic solution is absorbed into an electrode, the amounts of electrolytic solutions in a separator run short, internal resistance increases, and the sag at the time of discharge is brought about the early stages of a charge-and-discharge cycle. In this case, exhaustion-izing of the electrolytic solution in a separator has the large place undertaken to a nickel pole, and the capacity of a nickel pole also decreases. Therefore, in a sealing form, although what is necessary is just to increase the amount of electrolytic solutions, since it is necessary to arrive at a negative-electrode side in the state of gas in order to return the oxygen generated from a positive electrode in a overcharge field to water with a negative electrode, that the electrolytic solution covers a negative-electrode side means making sealing-ization impossible.

[0008] Anyway, the duty with an important separator is achieved in these properties. Electric resistance is low, although excelled in alkali resistance or oxidation resistance of course, it is further requested over a long period of time that the solution retention of the electrolytic solution is good, and transparency of gas is still more nearly required of a sealing form. Although the fiber cloth and nonwoven fabric of a polyamide have mainly been adopted before, a part of the fiber cloth and nonwoven fabric made from polyolefine are used from alkali resistance or the place which has a problem in respect of oxidation resistance. However, the fiber cloth and nonwoven fabric made from polyolefine are inferior to the product made from a polyamide in respect of the solution retention of the electrolytic solution, and since the surfactant contained on the

process is inferior to electrolytic-solution-proof nature or oxidation resistance, solution retention is unmaintainable over a long period of time. then, the so-called sulfonation processing which processes a polyolefine porous body with an oleum or a sulfuric acid like a publication to JP,1-132044,A -- moreover, improvement in a hydrophilic property is achieved by JP,54-135323,A by corona discharge processing like a publication.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] in order [however,] to reply to the request to high-capacity-izing of a sealing form alkaline battery in recent years -- what has a thinner separator -- not using it -- although it must not obtain but the hydrophilic property had to be raised further, it was able to attain by neither of the above-mentioned approaches. When sulfonation processing is strengthened, the reinforcement of a separator falls and it becomes impossible that is, to bear **** which sets like a cell erector and starts a separator. Moreover, the effectiveness of the hydrophilization processing by corona discharge processing was slight from the first. This invention aims at offering a high energy consistency and the sealing form alkaline battery in which boosting charge is long lasting and possible by solving such a technical problem and using the separator which consists of a high porous body made from polyolefine of a hydrophilic property.

[0010]

[Means for Solving the Problem] After this invention performed corona discharge processing to the porous body made from polyolefine processed from the acid with a sulfuric-acid root or performed corona discharge processing to the porous body made from polyolefine conversely so that it may attain said purpose, it produced the sealing form alkaline battery using the separator processed and obtained from the acid with a sulfuric-acid root. In this case, as an acid with a sulfuric-acid root, an oleum, concentrated sulfuric acid, or a sulfuric anhydride is good. Moreover, as a porous body made from polyolefine, the nonwoven fabric made from polypropylene is the optimal.

[0011]

[Function] As stated above, in order to obtain the sealing form alkaline battery which has the outstanding property, use of the thin separator which consists of a high porous body made from polyolefine of a hydrophilic property is indispensable.

[0012] Since processing with an acid with a sulfuric-acid root and corona discharge processing permute the hydrogen radical and methyl group of polyolefin resin by the sulfone radical of a hydrophilic property, a carbonyl group, etc., respectively, unlike a surfactant, they can secure a lasting hydrophilic property. Moreover, a substitution reaction concentrates on the surface section of a separator, and corona discharge processing performed in air has few falls on the strength. An improvement operation of a multiplication-hydrophilic property is acquired without promoting the above-mentioned substitution reaction and spoiling reinforcement by using together processing with an acid and corona discharge processing with a sulfuric-acid root.

[0013]

[Example]

(Example 1) The polypropylene nonwoven fabric of 0.15mm in commercial thickness and about 60% of porosity is immersed in the concentrated sulfuric acid which contains an oleum 5% for 7 minutes at a room temperature. Next, it dries, after being immersed in lye, rinsing and removing a sulfuric acid. A nonwoven fabric changes to thin brown from white by this processing. Electrodischarge treatment is performed to this all over a nonwoven fabric by the electrode pattern of commercial corona discharge equipment.

[0014] Next, a sealing form nickel hydride battery is constituted using this separator. It is LaNi₅ as a hydrogen storing metal alloy pole of a negative electrode first. MmNi_{3.7}Mn_{0.4} aluminum_{0.3} Co_{0.6} which is one of the system alloys After grinding and passing 300 meshes, in addition, a paste is built so that this resin may become 1.5% of the weight to hydrogen storing metal alloy powder about 5% of the weight of a fluorocarbon-resin-dispersion solution. Subsequently, the punching metal plate which performed nickel plating by 53% of iron whenever [0.17mm / in thickness / 1.8mm / of apertures / , and opening] was plastered with this paste, and it graduated through the 0.6mm slit. This electrode was cut out in width of face of 33mm, and die length of 210mm, and the lead plate was attached by spot welding. After pressurizing an electrode with a 100t pressurization machine first, it was further adjusted to 0.52mm in thickness through the roller-press machine. It is the ethylene tetrafluoride-6 fluoride propylene copolymer powder of marketing to an electrode surface 0.5-0.6mg/cm after that 2 It plastered.

[0015] Moreover, the SubC mold sealing form nickel-hydrogen battery of nominal capacity 2500mAh was constituted using the foaming type nickel pole well-known as a nickel pole, using the caustic potash water

solution of specific gravity 1.30 as the electrolytic solution. This cell is set to A.

[0016] (Example 1 of a comparison) Next, the cell B using the separator of only oleum processing and the cell C using the separator of only corona discharge treatment were constituted like said example 1 except the separator for the comparison.

[0017] Next, the property was examined about Cells A, B, and C. Early discharge voltage and capacity were measured first. When constant-current discharge to 0.9V was performed by 1C after it used ten cells of cells at a time and capacity carried out constant-current charge 120% by 1C, the average electrical potential difference was inferior in Cell A, 1.17V and Cell C were a little inferior in 1.18V and Cell B, and, as for 1.14V and discharge capacity, Cells A were [2280 - 2300mAh and Cell B of 2270 - 2280mAh and Cell C] 2220-2240mAh(s).

[0018] Next, it compared ten cells of life properties at a time, using each cell respectively. A result is shown in drawing 1. After capacity carried out constant-current charge 110% by 1C at 20 degrees C, charge and discharge were repeated on the conditions which discharge to 0.9V by 1C. When capacity at the time of 10 cycles was set to 100, respectively, in 200 cycle, to Cell A having been an average of 98%, Cell B was an average of 95%, and Cell C was 88%. By Cell B, it was 68% in Cell C 86% to Cell A having been 92% in further 500 cycles. Thus, Cell A was excellent in respect of the life.

[0019] Finally the boosting-charge engine performance was investigated. A result is shown in drawing 2 (a) and (b). the place which performed 0.7C charge with the ambient temperature of 20 degrees C -- the cell internal pressure in the time of 150% charge of capacity -- Cell A -- 1.3kg/cm² and Cell B -- 2.0kg/cm² and Cell C -- 3.7kg/cm² it was . moreover -- 1.0C charge -- Cell A -- 3.1kg/cm² and Cell B -- 5.0kg/cm² and Cell C -- 7.5kg/cm² it was . Thus, Cell A was excellent also in respect of gas absorption.

[0020] In addition, the above-mentioned separator was effective similarly to the sealing form nickel-cadmium battery. Moreover, it was effective also in high-capacity-izing of an alkaline manganese dioxide cell, a silver oxide cell, and an air cell, or improvement in discharge voltage.

[0021]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, the long lasting cell which has the gas absorption property excellent in high capacity is obtained by using the separator which used together the processing and corona discharge treatment in an acid which have a sulfuric-acids radical, such as an oleum or concentrated sulfuric acid, in the porous body made from polyolefine, and was obtained.

[Translation done.]

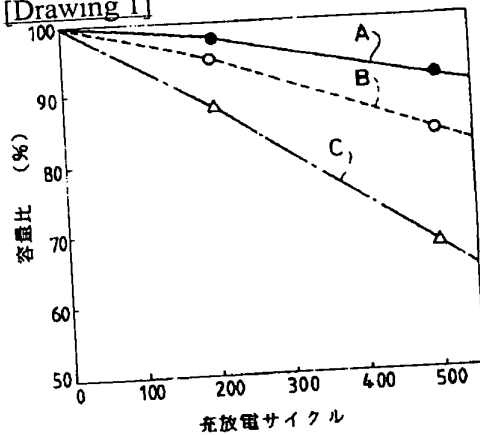
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

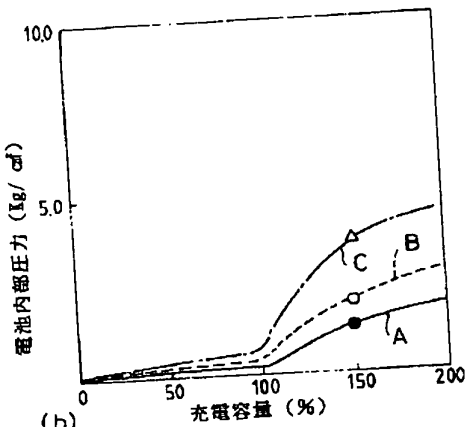
DRAWINGS

[Drawing 1]

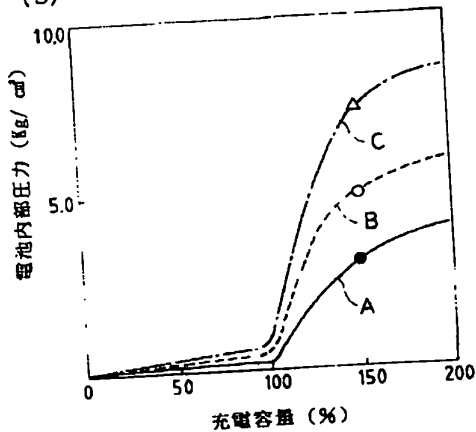


[Drawing 2]

(a)



(b)



JP,07-134979,A [DRAWINGS]

[Translation done.]